

**PHOTOVOLTAIC DEVICE AND ITS MANUFACTURING METHOD****Publication number:** JP2003197942**Publication date:** 2003-07-11**Inventor:** NELLES GABRIELE; YASUDA AKIO; GAERING  
STEPHANE; SCHMIDT HANS-WERNER; THELAKKAT  
MUKUNDAN; HARIDAS K R**Applicant:** SONY INT EUROP GMBH**Classification:****- international:** *H01L51/30; H01L51/40; H01L51/05; (IPC1-7):*  
H01L31/04; H01M14/00**- european:** H01L51/42H; H01L51/00A6; H01L51/00M6F;  
H01L51/42D2**Application number:** JP20020259245 20020904**Priority number(s):** EP20010121179 20010904**Also published as:**

EP1289030 (A1)

US7061009 (B2)

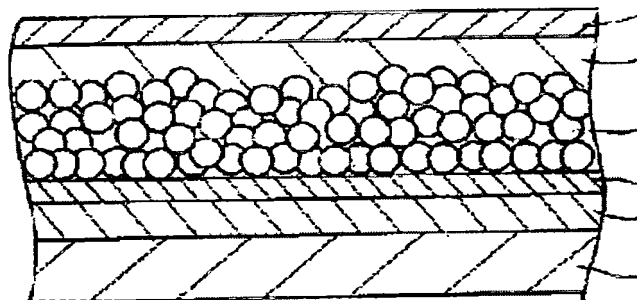
US2003067000 (A)

**Report a data error he****Abstract of JP2003197942**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photovoltaic device which is more improved in stability than a conventional device, protected against phase separation and a change of properties, and provided with a solid conjugated semiconductor.

**SOLUTION:** This solar cell is composed of a board 1, an FTO layer 2, a shield TiO<sub>2</sub> layer 3, a TiO<sub>2</sub> layer 4 which is equipped with a fluoride layer and sensitized, a hole transport material (HTM) 5, and an Au layer 6. The solar cell is equipped with a solid conjugated semiconductor formed of hole transport material that is not oxidized, and the hole transport material is mixed with the oxidized hole transport material serving as a dopant.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-197942

(P2003-197942A)

(43) 公開日 平成15年7月11日 (2003.7.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 31/04		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 M 14/00		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-259245 (P2002-259245)

(22) 出願日 平成14年9月4日 (2002.9.4)

(31) 優先権主張番号 0 1 1 2 1 1 7 9 . 4

(32) 優先日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(71) 出願人 598094506

ソニー インターナショナル (ヨーロ  
パ) ゲゼルシャフト ミット ベシュレ  
ンクテル ハフツング

ドイツ連邦共和国 10785 ベルリン ケ  
ンパープラッツ 1

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

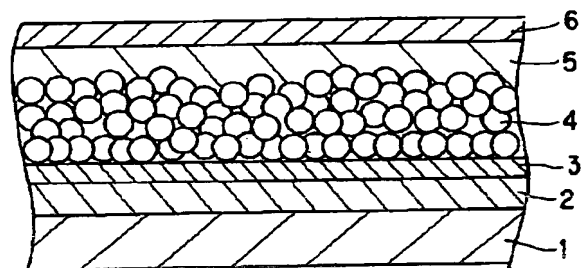
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光起電力装置及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 従来のデバイスと比較して安定性が向上し、相分離及び変質を防止した、固体共役半導体を有するデバイスを提供する。

【解決手段】 本発明の太陽電池において、基板1、F T O層2、遮蔽T i O 2層3、フッ素化物層を備え増感されたT i O 2層4、ホール輸送材料 (H T M) 5、及びA u層6とから構成されている。酸化されていないホール輸送材料から構成される固体共役半導体を有し、上記ホール輸送材料は、ドーパントとしての酸化されたホール輸送材料と混合されている。



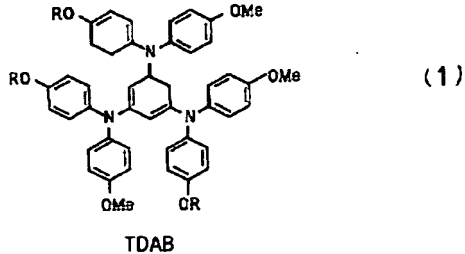
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化されていないホール輸送材料から構成される固体共役半導体を有し、

上記ホール輸送材料には、酸化されたホール輸送材料がドーパントとして混合されていることを特徴とする光起電力装置。

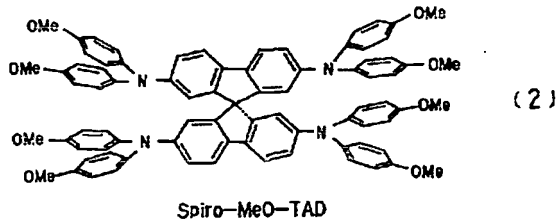
【請求項2】 上記ホール輸送材料は、化学式(1)、化学式(2)または化学式(3)で表されることを特徴とする請求項1記載の光起電力装置。

## 【化1】

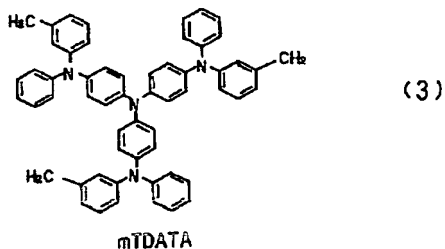


式(1)中、各置換基におけるRは、ヘキシルおよびエチルヘキシルから、ヘキシル：エチルヘキシルの比が重量%で約40：60の割合で従属的に選ばれる。

## 【化2】



## 【化3】



【請求項3】 酸化されたホール輸送材料は、ホール輸送材料との混合物中に、0.01重量%～10重量%の範囲で含有されていることを特徴とする請求項1又は2記載の光起電力装置。

【請求項4】 酸化されたホール輸送材料は、ホール輸送材料との混合物中に、0.08重量%～1.2重量%の範囲で含有されていることを特徴とする請求項3記載の光起電力装置。

【請求項5】 染料で増感化された半導体酸化物層をさらに有することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の光起電力装置。

【請求項6】 上記染料は、ルテニウム錯体染料である

ことを特徴とする請求項5記載の光起電力装置。

【請求項7】 半導体酸化物層が、多孔質であることを特徴とする請求項1ないし6記載の光起電力装置。

【請求項8】 半導体酸化物層が、ナノ粒子から構成されることを特徴とする請求項7記載の光起電力装置。

【請求項9】 半導体酸化物層が、TiO<sub>2</sub>のナノ粒子から構成されることを特徴とする請求項8記載の光起電力装置。

【請求項10】 ホール輸送材料と酸化されたホール輸送材料とを含有することを特徴とする混合物。

【請求項11】 請求項10記載の混合物を、請求項1ないし請求項9記載の光起電力装置に、ドーパされたホール輸送材料として用いることを特徴とする混合物の使用

方法。

【請求項12】 請求項10記載の混合物を、請求項1ないし請求項9記載の光起電力装置の製造に、ドーパされたホール輸送材料として用いることを特徴とする混合物の使用

方法。

【請求項13】 請求項1ないし9記載の、固体共役半導体を有する光起電力装置の製造方法であって、

(i) ホール輸送材料を酸化する工程と、

(ii) 酸化されたホール輸送材料と、酸化されていないホール輸送材料とを混合する工程と、

(iii) 上記混合物を半導体酸化物層上に供給する工程とを有することを特徴とする光起電力装置の製造方法。

【請求項14】 上記工程(i)において、ホール輸送材料は、化学的に酸化されることを特徴とする請求項13記載の光起電力装置の製造方法。

【請求項15】 未反応物および還元された酸化剤を、上記混合工程(ii)に先立って除去することを特徴とする請求項14記載の光起電力装置の製造方法。

【請求項16】 酸化を、ヘキサフルオロアンチモネート銀(AgSbF<sub>6</sub>)又はニトロソニウムテトラフルオボラート(NOBF<sub>4</sub>)を用いて行うことを特徴とする請求項15記載の光起電力装置の製造方法。

【請求項17】 酸化によって、ホール輸送材料のラジカルカチオンが得られることを特徴とする請求項13ないし16のいずれかに記載の光起電力装置の製造方法。

【請求項18】 以下の工程の少なくとも1つを有することを特徴とする請求項13ないし17のいずれかに記載の光起電力装置の製造方法。

半導体酸化物層を形成する工程

上記混合物を上記半導体酸化物層に供給する工程

上記半導体酸化物層と上記混合物に電極を接続する工程

【請求項19】 請求項1ないし9のいずれかに記載の光起電力装置を有することを特徴とする太陽電池。

【請求項20】 固体太陽電池であることを特徴とする請求項19記載の太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体共役半導体、ドーパされたホール輸送材料、それらを含む光起電力装置、太陽電池並びにそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】Chapinらによって、結晶シリコンp/n接合太陽電池について効率6%という報告がなされた1954年のデモンストレーション以来、電流における改良、電圧の著しい増加および異なるバンドギャップの太陽電池間で日光を分割した結果、このようなセルの効率は劇的に増加した。高い電圧は、日光を吸収することによって生成される少数キャリア密度を増加させることに、直接起因される。

【0003】2つのバンドギャップを有するAlGaAs/GaAsのような単結晶実験用セルについて、少数キャリアの再結合速度を減少させる、活性層中で光をトラップすること、および、集積光学系により光強度を増加させることにより、25~30%という高い効率が報告されている。

【0004】水素化アモルファスシリコンまたは多結晶合金を用いる薄膜の多重接合、多重マルチバンドギャップセルは、15%に至る実験室での効率を示した。商業用の分野におけるパワーシステムの効率は、3~12%の範囲にとどまっている。

【0005】代替として、WO91/16719に開示されているように、ヨウ素-ヨウ化物電解質の表面に吸着されたルテニウム錯体を有する二酸化チタンのナノ粒子からなる色素増感半導体-電解質太陽電池が、Gratzelらによって開発された。

【0006】ルテニウム錯体は、光を吸収して二酸化チタンに電子を注入する増感剤として機能する。その後、ヨウ素-ヨウ化物レドックス対からの電子の移動によって、染料は再生成される。

【0007】このような太陽電池の利点は、12%に至る、光から電気エネルギーへの転換効率が得られている、という事実に基づいて、結晶半導体を使用する必要がないことである(o'Reagan, B. et al; Nature (1991), 353, page 737)。

【0008】しかしながら、実際の適用においては、液体電解質に替わって、固体電荷輸送物質がより重要であると考えられるようになった。

【0009】TiO<sub>2</sub>のナノポーラスフィルム上の固体色素増感太陽電池は、化学者、物理学者および物質研究者にとって研究の重要な分野である。太陽電池の増感染料についての研究は、これらの低コスト、組み立ての容易さにより、非常に重要になっている。

【0010】色素増感固体太陽電池の分野において、0.74%という総合転換効率を得るために、色素増感太陽電池の有機ホール輸送材料(HTM)を用いた新しいタイプの固体色素増感太陽電池の概念を、Haqenらが始めて報告し(Synthetic Metals89, 1997, 215)、Bach

らによってさらに改良された(Nature 398, 1998, 583)。

【0011】電池の基本的な構造は、密なTiO<sub>2</sub>層で覆われた導電性ガラス基板上に形成されたナノポーラスTiO<sub>2</sub>層からなる。色素はナノポーラス層により吸収され、ドーバントと塩を含む前記HTMは前記色素上にコート(被覆)される。塩及び添加剤、ドーバント(トリス(4-ブロモフェニル)アンモニウムイルーヘキサクロロアンチモネート)(N(PhBr)<sub>3</sub>SbCl<sub>6</sub>)は、効率を向上させる。

【0012】さらに、大きなπ共役系を有する有機分子は、固体相中において半導体としてはたらくことが以前から知られている。

【0013】共役半導体は、その構造および配置の選択に応じて、1eVから数eVまでのエネルギーバンドギャップを示すことができる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなバンドギャップは、非常に低い固有の導電性に結びつく。

【0015】ほとんどの半導体の有用な特性は、アプリケーションに依存して、それらが小さなp-又はn-型分子によりドーパされた場合にのみ生ずる。

【0016】ドーピングによる特性の向上は、しばしば、デバイスの低いシリーズ抵抗に起因する高い導電性、吸収端部又はワークファンクションのシフト、増加した内部量子効率に関係する。

【0017】ドーピングは、伝統的に作られてきた、シリコンのような無機半導体、ダイオード、トランジスタ及び太陽電池を含む、いかなるデバイスの設計を可能にする。固体相太陽電池では、小さな分子のドーピングのみが知られている。

【0018】要約すれば、有機薄膜フィルムの電導率は、有機半導体が電子デバイスに用いるのに適切かどうかを決定する最も重要な特性の一つである。

【0019】共役半導体は、それらの構造及び配置の選択に応じて、1eVから数eVまでのエネルギーバンドギャップを示すことができる。このようなバンドギャップは、非常に低い固有の導電性に結びつく。

【0020】導電性を向上させるために、有機半導体は、電子受容体(p型)または電子供与体(n型)のいずれかを加えることでドーパされる。

【0021】しかしながら、従来公知の多くのドーパされたシステムの欠点の一つは、その不安定性である。

【0022】例えば、ヨウ素は、層の外に拡散する傾向があり、電極材料にダメージを与える。さらに、相分離及び変質は、公知のドーパされた半導体において問題であり、従来知られているドーバントの添加は、層界面における電子構造を複雑にし、太陽電池の理解を困難にする。

【0023】本発明は、従来技術の欠点を克服することを目的とする。特に、従来公知のデバイスと比較して安定性が向上し、相分離及び変質を防止した、固体共役半導体を有するデバイスを提供することを目的とする。

【0024】さらに、本発明は、ドーブされたホール輸送材料として用いることのできる混合物を提供することを目的とする。

【0025】本発明は、さらに、固体共役半導体を有し、特に上述したような好ましい特性を有するデバイスの製造方法を提供することを目的とする。

【0026】

【課題を解決するための手段】本発明のデバイスは、酸化されていないホール輸送材料から構成される固体共役半導体を有し、上記ホール輸送材料には、酸化されたホール輸送材料がドーバントとして混合されていることを特徴とする。

【0027】上述したような本発明に係るデバイスで

は、酸化されていないホール輸送材料に、当該ホール輸送材料と同様な構造及び物理的性質を有する酸化されたホール輸送材料がドーバントとして混合されているので、相分離や変質がおこらず、安定性が向上する。

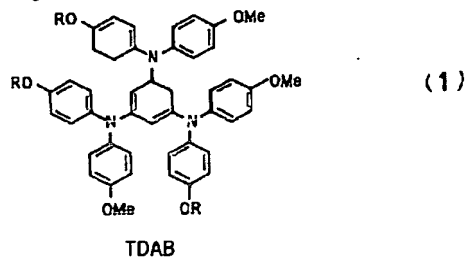
【0028】

【発明の実施の形態】本発明の第1の目的は、酸化されていない(unmodified)ホール輸送材料から構成される固体共役半導体を有するデバイスによって達成される。酸化されていないホール輸送材料は、ドーバント、好ましくは唯一のドーバントとしての酸化されたホール輸送材料と混合されている。

【0029】酸化されていない(unmodified)ホール輸送材料は、化学式(1)、化学式(2)又は化学式(3)で表されることが好ましい。

【0030】

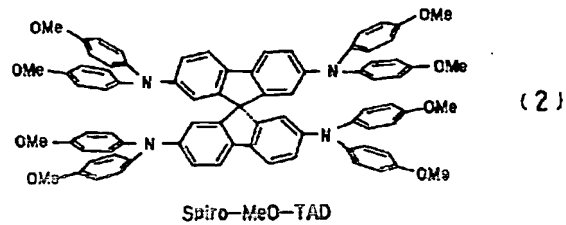
【化4】



【0031】式(1)中、各置換基におけるRは、ヘキシルおよびエチルヘキシルから、ヘキシル：エチルヘキシルの比が重量%で約40：60の割合で従属的に選ばれる。

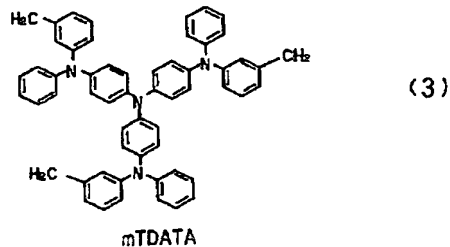
【0032】

【化5】



【0033】

【化6】



【0034】さらに、この光起電力装置では、酸化されたホール輸送材料は、酸化されていないホール輸送材料と混合されていることが好ましく、その混合比は、約0.01重量%～10重量%の範囲、好ましくは約0.08重量%～1.2重量%の範囲である。

【0035】本発明のデバイスは、染料で増感された半導体酸化物層をさらに有することが好ましい。具体的には、染料は、ルテニウム錯体である。

【0036】本発明のデバイスの別の具体例では、半導体酸化物層は、多孔質である。好ましい具体例では、半導体酸化物層は、ナノ粒子を含有する。TiO<sub>2</sub>ナノ粒子が好ましい。

【0037】本発明のさらなる目的は、酸化されていないホール輸送材料と、酸化されたホール輸送材料との混合物によって達成される。

【0038】さらなる側面において、上述した課題は、本発明の混合物を、いかなる本発明のデバイスにおいて、特にドーブされたホール輸送材料として用いることによって解決される。

【0039】さらなる側面において、上述した課題は、本発明の混合物を、いかなる本発明のデバイスの製造において、特にドーブされたホール輸送材料として用いることによって解決される。

【0040】上述した課題は、固体共役半導体を有するデバイスの製造方法によって解決される。本発明のいかなるデバイスの製造方法も以下の工程を含むことが好ましい。

【0041】(i) ホール輸送材料を酸化する工程と、(ii) 酸化されたホール輸送材料と、酸化されていないホール輸送材料とを混合する工程と、(iii) 上記混合物を半導体酸化物層上に供給する工程工程(i)において、ホール輸送材料は、化学的に酸化されることが好ましい。未反応物および還元された酸化剤は、混合工程

(ii) に先立って除去することが好ましい。

【0042】さらに、酸化は、ヘキサフルオロアンチモネート銀 (silver hexafluoroantimonate) ( $\text{AgSbF}_6$ ) 又はニトロソニウムテトラフルオボラート (nitrosonium tetrafluoroborate) ( $\text{NOBF}_4$ ) を用いて行うことが好ましい。

【0043】さらに好ましくは、酸化によって、ホール輸送材料のラジカルカチオンが得られることが好ましい。

【0044】本発明の方法の更なる具体化では、以下の工程の少なくとも1つを有することが好ましい。

- 【0045】-半導体酸化物層を形成する工程
- 上記混合物を上記半導体酸化物層に供給する工程
- 上記半導体酸化物層と上記混合物に電極を接続する工程

他の課題は、本発明のデバイスを有する太陽電池によって解決される。太陽電池は、固体太陽電池であることが好ましい。

【0046】驚くべきことに、本発明による固体共役半導体を有するデバイスにおいて、ホール輸送材料とドーバントとが基本的に同様の構造を有するので、ホール輸送材料とドーバントとの相分離および変質がおこらないことがわかった。

【0047】さらに、従来公知のデバイスと比較して安定性が飛躍的に向上した。これによりエネルギー転換効率が增加する。

【0048】従来技術とは対照的に、本発明では、共役半導体にドーバントとして小さな分子を添加していない。これは、ホール輸送材料層中に、追加のカチオンが存在しないことを意味する。

【0049】本発明のコンセプトによれば、それぞれのホール輸送材料に対して個々のドーバントを用意することが可能である。本発明におけるこのドーピングは、「もとの位置における (in situ)」ドーピングと呼ぶ。

【0050】本発明のドーピングの方法は、ダイオード (LED)、トランジスタ、光起電力セルなどを含む、共役有機及びポリマー半導体を有するいかなるデバイスの製造方法にも適用することができる。

【0051】アプリケーションですでに開示されたホール輸送材料に加えて、分岐構造または星型構造と同様に線形構造でもよい他の化合物、および、側鎖として又は主鎖中において長いアルコキシ基を持つポリマーも、同様に適切である。

【0052】このようなホール輸送材料は、大体において、EP0901175A2に開示されており、その開示内容は、本明細書中に参照として組み込まれる。

【0053】他に用いることのできるホール輸送材料としては、例えばWO98/48433、DE19704031.4、およびDE19735270.7に記載さ

れている。後の2つの参照は、有機LEDに適用されるTDABについて開示している。公知のTDABは、さらに、アルコキシ、アルキル、シリルのような置換基によって、エンドスタンディング (end-standing) フェニル環のp-, m-, 及びo-位置において、1、2又は3置換された誘導体にも派生されることに注意すべきである。

【0054】すでに上のガイドラインで指摘したように、単一の有機ホール輸送材料だけでなく、それらの混合物にも適用されることが、この中で開示されている。

【0055】半導体酸化物層を増感するために使用することができる染料は、EP0887817A2などによって技術上知られている。この開示内容は、本明細書中に参照として取り込まれる。さらに、Ru(II)染料も用いることができる。半導体酸化物層を増感する染料は、化学吸着、吸着あるいは他の適切な方法によって、半導体酸化物層に付着している。

【0056】本発明のデバイス中で用いられる半導体酸化物層は、ナノ粒子層であることが好ましい。材料は金属酸化物であり、遷移金属、又は周期律表第3メイン族、第4族、第5サブ族、第6族から選ばれる元素の酸化物であることが好ましい。

【0057】これらの材料および当業者に知られている他の適切な材料、例えばEP033364A1で開示されているような材料も用いることができる。この開示内容は、本明細書中に参照として取り込まれる。

【0058】半導体酸化物層の材料は、多孔質構造であってもよい。多孔質であれば、表面積が増加し、半導体酸化物層上に固定される増感染料の量が多くなる。そして、これによりデバイスのパフォーマンスが向上する。加えて、表面が粗くなれば、光を表面で反射させ、近くの表面へと次々に導くことで、光のトラップを可能にし、光の捕獲量を増加することができる。

【0059】本発明の光起電力装置の製造方法は、以下のように要約される。

- I. TCO (透明な導電性酸化物層) 基板を形成する。
- II. TCO基板を洗浄する。

【0060】a. 約70°Cの界面活性剤水溶液中で、15分間の超音波洗浄を行なう。

【0061】b. 超純水で徹底的にすすいで、空気中で乾燥する。

【0062】c. 約70°Cの超純水中で、15分間の超音波すすぎを行なう。

【0063】d. 約70°Cの純粋イソプロパノール中で、15分間の超音波洗浄を行なう。

【0064】e. 窒素を吹き付けて乾燥。

### III. 遮蔽層の形成

a. チタニウムアセチルアセトネート溶液をスプレー熱分解することによって、多結晶TiO<sub>2</sub>を形成する。

【0065】b. 500°Cで薄膜を形成する。

IV. ナノ多孔質なTiO<sub>2</sub> 半導体酸化物層の形成

a. スクリーン印刷：所望の形状（厚さはスクリーンメッシュに依存する）で形成されたスクリーンと、TiO<sub>2</sub>ペーストを用いる。；得られる標準の厚さは約3 μmである。；ドクターブレード法は、多孔質TiO<sub>2</sub>層を形成する代替技術である。

【0066】b. フィルムの焼結

1. 基板を85℃まで加熱して、30分間フィルムを乾燥する。

【0067】2. 理想的には酸素気流下、そうでなければ空気中で、450℃で1/2時間焼結する。

【0068】3. クラックを防ぐためにサンプルをゆっくり冷却する。

V. ナノ結晶TiO<sub>2</sub> フィルムを染色する。

【0069】a. 染料のエタノール溶液を調製する。濃度は約5 × 10<sup>-4</sup> M。

【0070】b. 約80℃に温めた基板を溶液中に投入する。

【0071】c. 室温下、暗闇で8時間あるいは一晩、溶液中に放置する。

【0072】d. 染料溶液から基板を取り出し、エタノールですすいだ後、数時間又は一晩、暗闇中で乾燥させる。

## VI. ホール輸送材料（HTM）の析出

a. HTM溶液の調製。ここでの「標準条件」は、溶媒：クロロベンゼン（添加剤溶液から約10%のアセトニトリルの添加）

HTM：濃縮（5～60 mg/基板）

添加剤：酸化HTM（約0.2 mol%のホール輸送濃度、アセトニトリル溶液から加えられる）

塩：Li（（CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>）<sub>2</sub>N）（約9 mol%）

b. 溶液をフィルム上にスピコートする。

【0073】c. サンプルを少なくとも数時間、好ましくは一晩、空気中で乾燥する。

## VII. 対向電極の析出

a. 一番上に対向電極（ここではAu）を蒸着させる。

【0074】本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、適宜変更は可能である。本発明の更なる具体例、特徴及び利点は、図面と共にさらに詳しく記述される。

【0075】

【実施例】ラジカルカチオン塩（RCS）の調製

## 実験

原料（材料）：3種類の異なるホール輸送材料を使用した。2,2',7,7'-テトラキス（ジフェニルアミノ）-9,9'-スビロフルオレン（2,2',7,7'-tetrakis-(diphenylamino)-9,9'-spirofluorene）（spiro-MeO-TAD）および、m-トリメチル-ジフェニルアミノ-トリアミン（m-trimethyl-diphenylamino-triamine）（mTDATA）は、それぞれコヴロン（Covion）及びシンテック（SynTec）によって商業的に入手可能である。

【0076】第3のホール輸送材料、TDABは、トリス（メトキシフェニル-ヘキシロキシ-フェニルアミノ）ベンゼン（tris(methoxyphenyl hexyloxy phenylamino) benzene）（MH-TDAB）と、トリス（メトキシフェニル-エチルヘキシロキシ-フェニルアミノ）ベンゼン（tris(methoxyphenyl ethylhexyloxy phenylamino) benzene）（MEH-TDAB）との混合物であり、文献記載の方法により調製される。

【0077】使用される溶剤は、アルゴン雰囲気下で新たに蒸留され乾燥される。

【0078】ヘキサフルオロアンチモネート銀（silver hexafluoroantimonate）及びニトロソニウムテトラフルオロボラート（nitrosonium tetrafluoroborate）（アルドリッチ：Aldrich）が、一般的に用いられる。

【0079】ラジカルカチオン塩（RCS）は、2つの異なるアニオン、すなわち、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>アニオン及びBF<sub>4</sub><sup>-</sup>アニオンとから調製される。

【0080】実験例1：RCS spiro-SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>の調製

20 0.49 g（0.0004 mol）のSpiro-MeO-TADを、アルゴン雰囲気下、70 mlのトルエンに溶解させた。これに、0.5 g（0.0016 mol）のヘキサフルオロアンチモネート銀（silver hexafluoroantimonate）を40 mlのトルエンに溶解させたものを、アルゴン雰囲気下で加えた。

【0081】この混合物を室温で30分間攪拌し、濃緑色の固体をろ別した。トルエンで洗浄して未反応物を取り除き、減圧乾燥した。

30 【0082】そして、得られたものをクロロホルムに溶解させ、ろ過して銀を除去した。生成物はエーテル中から再沈殿される。これを3回繰り返した。生成物は減圧乾燥されて、0.380 gのRCS spiro-SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>が得られた。

【0083】実験例2：RCS spiro-BF<sub>4</sub><sup>-</sup>の調製  
0.49 g（0.0004 mol）のspiro-MeO-TAD、及び、0.1869 g（0.0016 mol）のニトロソニウムテトラフルオロボラート（nitrosonium tetrafluoroborate）を用いて、上述した実験例1と同様の方法により、0.420 gのRCS spiro-BF<sub>4</sub><sup>-</sup>を得た。

【0084】実験例3：RCS TDAB BF<sub>4</sub><sup>-</sup>の調製

0.4076 g（0.0004 mol）のTDABを30 mlのトルエンに溶解させたもの、及び、0.1402 g（0.0012 mol）のニトロソニウムテトラフルオロボラートを40 mlのトルエンに溶解させたものを用いたこと以外は、上述した実験例1と同様の方法により、0.120 gのRCS TDAB BF<sub>4</sub><sup>-</sup>を得た。

50 【0085】実験例4：RCS mTDATA SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>の調製

## 。の調製

0.789 g (0.001 mol) の mTDATA を 30 ml のトルエンに溶解させたもの、及び、1.3745 g (0.004 mol) のヘキサフルオロアンチモネート銀を 40 ml のトルエンに溶解させたものを用いたこと以外は、上述した実験例 1 と同様の方法により、1.12 g の RCS mTDATA SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> を得た。

【0086】本発明の混成太陽電池の基本的な構成例を図 5 に示す。本発明の太陽電池は、基板 1、FTO 層 \*10

\*2、遮蔽 TiO<sub>2</sub> 層 3、TiO<sub>2</sub> 層 4、ホール輸送材料 (HTM) 層 5、及び Au 層 6 とから構成される。

【0087】図 6 は、0.1 重量%の酸化 spiro-MeO-TAD を用いて作製された、第 1 のタイプの太陽電池についての I/V 曲線である (光源は、白色光 100 mW/cm<sup>2</sup> の硫黄ランプを用い、530 nm において電力計を用いて測定)。また、対応するパラメータを表 1 に示す。

【0088】

【表 1】

ドーパント	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
0.1 重量%	337	4.0	68	1.11

【0089】ラジカルカチオン塩 (RCS) は、クロロホルム、クロロベンゼン、アセトンおよびアルコールのような溶媒に可溶であり、その溶液は濃青色または緑がかった青色である。クロロホルム溶液は、1 週間以上の安定性を有する。

【0090】本発明のドーブされたホール輸送システムと、従来公知のシステムとの安定性を比較するために、種々のドーパントがドーブされたホール輸送材料について、日立 (株) 製 U-3000 分光測定器を用いて、UV スペクトルを測定した。

【0091】図 1 は、純粋な spiro-MeO-TAD 及び、ドーパントである N (PhBr)<sub>3</sub>SbCl<sub>4</sub> を濃度 10<sup>-5</sup> M でクロロホルムに溶解させた溶液についての UV スペクトルである。意味のある吸収が、ドーパントでは 309 nm に、spiro-MeO-TAD では 297 nm と 377 nm に見られる。

【0092】図 2 は、ドーパント N (PhBr)<sub>3</sub>SbCl<sub>4</sub> が重量比 10% でドーブされた spiro-MeO-TAD の、濃度 10<sup>-5</sup> M のクロロホルム溶液について、ゼロ時間及び 4 時間後における UV-V is スペクトルである。

【0093】図に示されるように、スピロ (spiro) 化合物がドーパントと混合されても、吸収に大きなシフトは見られない。しかし、上述した 297 nm 及び 377 nm に見られる強い吸収に加えて、518 nm に新しい吸収が見られる。これは、ホール輸送材料とドーパントとの間での電荷移動錯体の構成によるものであり、陽性の中心 (positive centers) が作りだされることにより、ホール輸送材料の高い導電性に帰着する。陽性の中心は、ドーパントを添加した太陽電池の効率が増加する要因となる。新しい種は、ラジカルカチオンであってもよい。

【0094】時間経過とともに溶液の色が薄くなり、数時間後には無色になることが観察された。他の 2 つのホール輸送材料についても同じことが観察された。これは、ホール輸送材料にドーパントを添加することにより

得られた新しい種が不安定であることを示している。

【0095】図 2 は、ドーパント N (PhBr)<sub>3</sub>SbCl<sub>4</sub> がドーブされたスピロ化合物について、混合直後 (0 時間) 及び 4 時間後の UV-V is スペクトルである。比較すると明らかなように、518 nm における吸収が、4 時間後には消失している。それだけではなく、377 nm における吸収強度も低くなっている。これは、新しく形成された種が非常に不安定で、その寿命が 4 時間未満であることを示している。

【0096】このシステムを安定化するために、当該ホール輸送材料と同様な構造及び物理的性質を有する安定な材料を用いることが必要である。

【0097】そのために、本発明では、ホール輸送材料を化学的に酸化してラジカルカチオン塩とし、それをドーパントとして、酸化されていないホール輸送材料と混合している。

【0098】図 3 は、始めのスピロ化合物、重量比 10% でドーパント N (PhBr)<sub>3</sub>SbCl<sub>4</sub> がドーブされたスピロ化合物、AsSbF<sub>6</sub> で酸化された酸化スピロ化合物について、濃度 10<sup>-5</sup> M のクロロホルム溶液の UV-V is スペクトルである。

【0099】RCS spiro-SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> と従来公知の spiro 化合物との 519 nm における吸収の類似は、化学酸化によって形成された種が、性質において類似していることを示している。加えて、酸化スピロ化合物では、677 nm と 887 nm に 2 つの新しい吸収が見つかった。

【0100】酸化スピロ化合物の安定性を示すために、異なるインターバルで UV-V is スペクトルを測定した。

【0101】図 4 は、酸化されていない純粋なものと、酸化スピロ化合物が 5 重量% でドーブされたスピロ化合物とについて、ゼロ時間、1 日後、1 週間後に測定した UV-V is スペクトルである。

【0102】ドーパント N (PhBr)<sub>3</sub>SbCl<sub>4</sub> でドーブされたスピロ化合物と異なり、1 日後に吸収強度



がわずかに変化していることが見受けられるだけである。酸化スピロ化合物は、1週間においても溶液中でまだ安定である。

【0103】これは、化学的酸化によって得られたスピロ化合物のラジカルカチオンが、ドーブされた共役半導体を導くことを明らかに示している。また、従来公知のドーブされた共役半導体に比べて、特性が向上していることを示している。

【0104】従って本発明のデバイスは、安定性が向上し、さらに相分離や変質 (degradation) のない、優れたデバイスとなる。

【0105】図7及び図8では、セルの安定性を示している。図7は、本発明の固体太陽電池の、6ヶ月以上に渡る長期安定性を示す図であり、作製直後におけるI/V曲線である (光源は、白色光100mW/cm<sup>2</sup>のOriel75Wキセノンアークランプを用い、550nmにおいて電力計を用いて測定)。図8は、本発明の固体太陽電池の、6ヶ月以上に渡る長期安定性を示す図であり、6か月後におけるI/V曲線である (光源は、AM1.5 globalのOriell50Wキセノンアークランプを用い、80mW/cm<sup>2</sup>のSiフォトダイオードを用いて校正)。

【0106】空气中、6ヶ月後では、太陽電池のエネルギー転換効率は0.7%~0.5%だけ減少したにすぎない。従来公知の太陽電池では、同じ期間の後には、ほとんどV<sub>cc</sub>やJ<sub>sc</sub>を示さない。

【0107】請求項及び/又は明細書中で開示された本発明の特徴は、本発明の目的を達成するために、それぞれを別個に適用してもよいし、いくつかを任意に組み合わせて適用しても構わない。

【0108】

【発明の効果】本発明では、酸化されていないホール輸送材料に、ドーバントとして、当該ホール輸送材料と同\*

\*様な構造及び物理的性質を有する酸化されたホール輸送材料をドーブすることで、安定性が向上し、相分離や変質のない優れたデバイスを実現することができる。

【0109】

【図面の簡単な説明】

【図1】ドーバントN (PhBr)<sub>3</sub>SbCl<sub>6</sub>とspiro-o-MeO-TADについてのUV-Visスペクトルを示す図である。

【図2】ドーバントN (PhBr)<sub>3</sub>SbCl<sub>6</sub>がドーブされたspiro-MeO-TADについて、ゼロ時間及び4時間後におけるUV-Visスペクトルを示す図である。

【図3】酸化されていないspiro-MeO-TAD、ドーバントN (PhBr)<sub>3</sub>SbCl<sub>6</sub>がドーブされたspiro-o-MeO-TAD、酸化スピロ化合物についてのUV-Visスペクトルを示す図である。

【図4】酸化されていないspiro-MeO-TAD、酸化スピロ化合物がドーブされたスピロ化合物について、1日後及び1週間後におけるUV-Visスペクトルを示す図である。

【図5】本発明の太陽電池の基本的な一構成例を示す断面図である。

【図6】酸化spiro-MeO-TADを用いた本発明の太陽電池についてのI/V曲線を示す図である。

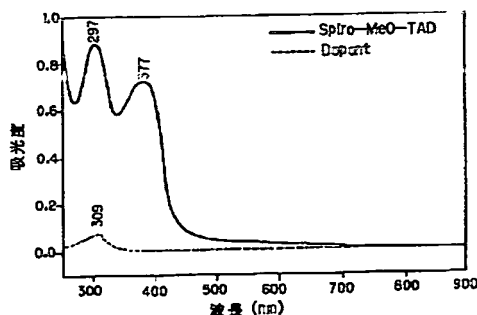
【図7】本発明の太陽電池についての、作製直後におけるI/V曲線を示す図である。

【図8】本発明の太陽電池についての、6か月後におけるI/V曲線を示す図である。

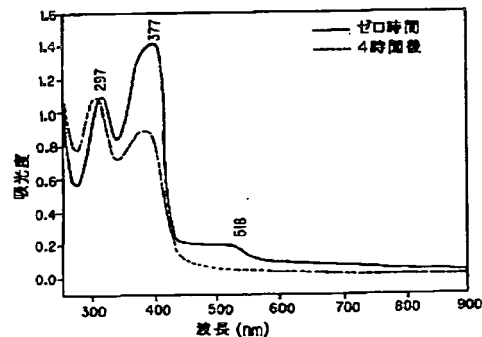
【符号の説明】

- 1 基板、 2 FTO層、 3 遮蔽TiO<sub>2</sub>層、
- 4 フッ素化合物を備え染料で増感されたTiO<sub>2</sub>層、
- 5 ホール輸送材料 (HTM)、 6 Au層

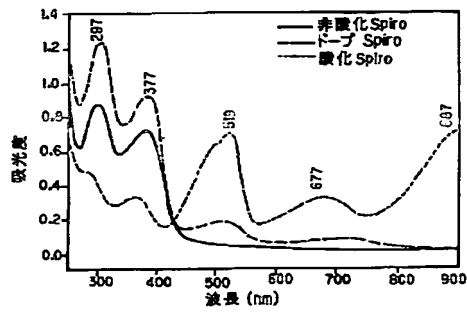
【図1】



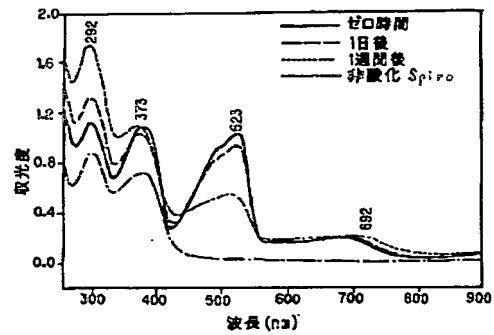
【図2】



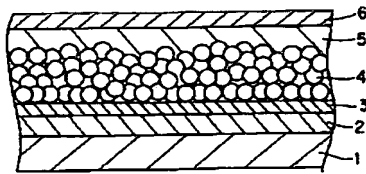
【図3】



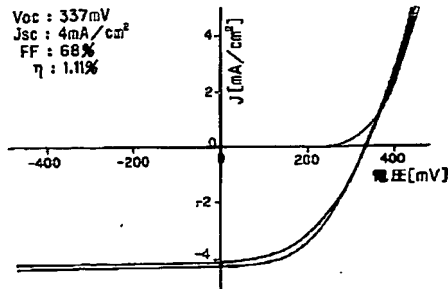
【図4】



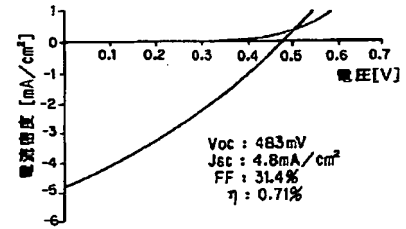
【図5】



$V_{oc} : 337\text{mV}$   
 $J_{sc} : 4\text{mA}/\text{cm}^2$   
 $FF : 68\%$   
 $\eta : 1.11\%$

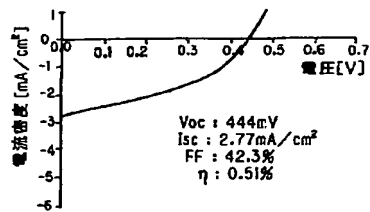


【図7】



$V_{oc} : 483\text{mV}$   
 $J_{sc} : 4.8\text{mA}/\text{cm}^2$   
 $FF : 31.4\%$   
 $\eta : 0.71\%$

【図8】



$V_{oc} : 444\text{mV}$   
 $J_{sc} : 2.77\text{mA}/\text{cm}^2$   
 $FF : 42.3\%$   
 $\eta : 0.51\%$

## フロントページの続き

(72)発明者 ネレス、ガブリエーレ  
 ドイツ連邦共和国 70327 シュトゥット  
 ッガルト ハイน์リッヒ ヘルツ シュト  
 ラーセ 1 ソニー インターナショナル  
 (ヨーロッパ) ゲゼルシャフト ミッ  
 ト ベシュレンクテル ハフツング アド  
 ヴァンスド テクノロジー センター シ  
 ュトゥットゥガルト内

(72)発明者 安田 章夫  
 ドイツ連邦共和国 70327 シュトゥット  
 ッガルト ハイน์リッヒ ヘルツ シュト  
 ラーセ 1 ソニー インターナショナル  
 (ヨーロッパ) ゲゼルシャフト ミッ  
 ト ベシュレンクテル ハフツング アド  
 ヴァンスド テクノロジー センター シ  
 ュトゥットゥガルト内

(72)発明者 ゲーリング、ステファン  
 フランス国、F-68530 ブール ルー  
 デ レコール 9

(72)発明者 シュミット、ハンス＝ヴェルナー  
 ドイツ連邦共和国、95440 バイロイト  
 ユニヴェルジテート バイロイト内

(72)発明者 テラカート、ムクンダン  
 ドイツ連邦共和国、95440 バイロイト  
 ユニヴェルジテート バイロイト内

(72)発明者 ハリダス、ケー. アール.  
 ドイツ連邦共和国、95440 バイロイト  
 ユニヴェルジテート バイロイト内

F ターム(参考) 5F051 AA14 BA17  
 5H032 AA06 AS06 AS16 AS19 BB04  
 BB07 EE02 EE04 EE16 EE17  
 EE20 HH01